

AJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-158207

(43)Date of publication of application : 31.05.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/306
C23F 1/44
H01L 21/304

(21)Application number : 2000-355475

(71)Applicant : MIMASU SEMICONDUCTOR INDUSTRY
CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.2000

(72)Inventor : MARUYAMA FUMIAKI
UCHIDA TAKANOBU
HASHIMOTO HITOSHI

(54) METHOD OF RECYCLING SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER WITH COPPER FILMS AND RECYCLED WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of obtaining an etching liquid chemical composition capable of easily dissolving and removing a copper foil on a silicon single crystal wafer, thereby efficiently and surely removing it, and a recycling method for obtaining a silicon single crystal wafer having no copper contaminant.

SOLUTION: The method of recycling a silicon single crystal wafer with deposited copper foils along a wafer recycled by this material comprises a least a step of dissolving and removing the copper foil with sulfuric acid-hydrogen peroxide liquid, and a step of polishing the copper-foil-removed surface of the wafer into a mirror surface. A semiconductor wafer is recycled by this method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.11.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3426208

[Date of registration] 09.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-23387

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.12.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-158207

(P2002-158207A)

(43)公開日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/306		C 2 3 F 1/44	4 K 0 5 7
C 2 3 F 1/44		H 0 1 L 21/304	6 2 2 N 5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/304	6 2 2	21/306	F

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-355475(P2000-355475)

(22)出願日 平成12年11月22日(2000.11.22)

(71)出願人 390004581

三益半導体工業株式会社

群馬県群馬郡群馬町足門762番地

(72)発明者 丸山 文明

群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地 1 三

益半導体工業株式会社内

(72)発明者 内田 貴信

群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地 1 三

益半導体工業株式会社内

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法および再生ウエーハ

(57)【要約】

【課題】 シリコン単結晶ウエーハ上の銅膜を容易に溶解除去可能なエッチング薬液組成を探索し、効率的で確実な除去方法と銅汚染の全く無いシリコン単結晶ウエーハを得ることができる再生方法を提供する。

【解決手段】 銅膜の付着したシリコン単結晶ウエーハを再生する方法であって、少なくとも硫酸-過酸化水素液で銅膜を溶解除去する工程、銅膜を除去したウエーハの表面を鏡面研磨する工程を含むことを特徴とする銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法およびこの方法で再生された再生ウエーハ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅膜の付着したシリコン単結晶ウエーハを再生する方法であって、少なくとも硫酸一過酸化水素液で銅膜を溶解除去する工程、銅膜を除去したウエーハの表面を鏡面研磨する工程を含むことを特徴とする銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 2】 前記硫酸一過酸化水素液の組成（容積比）を、硫酸（96%）：過酸化水素（30%）＝1：10～40とすることを特徴とする請求項 1 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 3】 前記銅膜の溶解除去を、スピネッチング方式、多段浸漬エッチング方式または銅分離機能付き浸漬エッチング方式で行うことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 4】 前記銅膜付着シリコン単結晶ウエーハは、銅膜下層として銅拡散バリア膜または SiO₂ 膜を有するものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 5】 前記銅膜を溶解除去した後、鏡面研磨をする前に、前記銅拡散バリア膜を溶解除去することを特徴とする請求項 4 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 6】 前記銅拡散バリア膜の除去を、フッ酸一過酸化水素液で行うことを特徴とする請求項 5 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 7】 前記銅拡散バリア膜を溶解除去した後、鏡面研磨をする前に、硫酸一過酸化水素液または硝酸で洗浄することを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 8】 前記硫酸一過酸化水素液または硝酸で洗浄した後、鏡面研磨をする前に、アルカリまたは酸エッチングを行うことを特徴とする請求項 7 に記載した銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法。

【請求項 9】 請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の方法で再生されたことを特徴とする再生ウエーハ。

【請求項 10】 銅膜付着シリコンウエーハを再生したウエーハであって、表面銅濃度が $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴とする再生ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば銅膜の付着した半導体シリコン単結晶ウエーハから銅膜を除去してウエーハを再生する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体基板等の再生加工において、例えばシリコン単結晶基板上の金属膜の除去を行う工程で

は、従来からフッ酸、硫酸等を使用していた。除去する金属膜としては、Al、W、Ti 等があり、高濃度の上記酸類にウエーハを浸漬処理することにより容易に除去することができた。

【0003】ところで、近年、デバイスの高速化に対応するため、低抵抗の配線材料として銅配線が実用化されており、銅膜を付着したウエーハが多くなってきている。しかし、銅自身は従来の薬品では除去できず、また、銅はシリコン基板バルク内へ容易に拡散してしまうこと、および再生処理すると工程が銅で汚染され、他の製品を銅で汚染させる可能性があるため、今までは銅膜付着シリコン単結晶ウエーハは再生加工できないものとされていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたもので、シリコン単結晶ウエーハ上の銅膜を容易に溶解除去可能なエッチング薬液組成を探索し、効率的で確実な除去方法と銅汚染の殆ど無いシリコン単結晶ウエーハを得ることができ再生方法を提供することを主たる目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に関わる銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法は、銅膜の付着したシリコン単結晶ウエーハを再生する方法であって、少なくとも硫酸一過酸化水素液で銅膜を溶解除去する工程、銅膜を除去したウエーハの表面を鏡面研磨する工程を含むことを特徴としている（請求項 1）。

【0006】このように、少なくとも硫酸一過酸化水素液で銅膜を溶解除去する工程と銅膜を除去したウエーハの表面を鏡面研磨する工程とを行えば、銅膜を容易にしかも急速に溶解、除去することができるとともに、銅汚染のない、極めて清浄な鏡面ウエーハに再生することができる。

【0007】この場合、硫酸一過酸化水素液の組成（容積比）を、硫酸（96%）：過酸化水素（30%）＝1：10～40とすることが好ましい（請求項 2）。このような組成範囲内では、高いエッチングレートで銅を選択的に効率よく溶解除去することができる。好ましくは 1：15～25、さらに好ましくは 1：20 である。1：10 未満では激しく発熱して反応するとともに銅エッチングレートは急速に低下し、膜除去分布にムラが生じることがある。1：40 を越えるとエッチングレートが低減し、生産性の低下を招くようになる。また、この組成ならば薬液を昇温することなく常温にて銅をエッチングすることができるという利点もある。

【0008】そしてこの場合、銅膜の溶解除去を、スピネッチング方式、多段浸漬エッチング方式あるいは銅分離機能付き浸漬エッチング方式で行うことが好ましい（請求項 3）。これらの方式によれば、処理ウエーハは

エッチング中に、銅を含まない新硫酸-過酸化水素液あるいは銅が低濃度の硫酸-過酸化水素液と接触することになるので、銅膜が除去されたウエーハ表面や元々銅膜の無かった裏面が溶解した銅によって再汚染されることがなく、銅汚染の殆ど無い清浄な再生ウエーハに仕上げることができる。

【0009】次に、本発明に関わる銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法は、銅膜付着シリコン単結晶ウエーハが、銅膜下層として銅拡散バリア膜または SiO_2 膜を有するものであることが好ましい（請求項4）。すなわち、本発明の再生方法が適用される銅膜付着シリコン単結晶ウエーハは、その銅膜下層として銅拡散バリア膜を有するもの、銅拡散バリア膜の下層である酸化膜（ SiO_2 ）やウエーハバルク内部まで銅が拡散浸透し、汚染されていないものには特に有効である。銅拡散バリア膜がない場合は、銅膜形成時等に、銅がウエーハバルク内部にまで拡散浸透することがあり、著しい場合はウエーハの再生が困難になることがあるからである。

【0010】この場合、銅膜を溶解除去した後、鏡面研磨をする前に、銅拡散バリア膜を溶解除去することが好ましい（請求項5）。このように銅膜を溶解除去した後、銅拡散バリア膜を溶解除去すれば、現われた表面には銅は全く存在せず、例え存在しても原子レベルのものが極めて低濃度で付着しているに過ぎないのでその後の研磨等の工程で完全に除去され、再生ウエーハとして使用することができる。

【0011】そしてこの場合、銅拡散バリア膜の除去を、フッ酸-過酸化水素液で行うことが有効である（請求項6）。このように銅拡散バリア膜を、フッ酸-過酸化水素液でエッチングすれば、容易にかつ急速に溶解除去することができる。また、銅拡散バリア膜の下層に酸化膜（ SiO_2 ）が存在する場合は、これもほぼ同時に容易に溶解除去することができるので効率的である。

【0012】さらにこの場合、銅拡散バリア膜を溶解除去した後、鏡面研磨をする前に、硫酸-過酸化水素液または硝酸で洗浄することが好ましい（請求項7）。このように銅拡散バリア膜を溶解除去した後にウエーハ表面に原子レベルの銅が付着している場合もあるので、硫酸-過酸化水素液または硝酸で再度洗浄することによって、表面の銅濃度を所定の原子濃度以下まで確実に低減することができる。

【0013】加えてこの場合、硫酸-過酸化水素液また

は硝酸で洗浄した後、鏡面研磨をする前に、アルカリまたは酸エッチングを行うことが好ましい（請求項8）。このように、硫酸-過酸化水素液または硝酸で洗浄した後、仕上げにアルカリまたは酸エッチングを行えば、殆ど銅原子汚染の無い清浄なウエーハに再生することができる。

【0014】そして、本発明の方法で再生された再生ウエーハは、殆ど銅原子汚染の無い清浄なウエーハとなる（請求項9）。

10 【0015】さらに本発明の再生ウエーハは、銅膜付着シリコンウエーハを再生したウエーハであるにもかかわらず、表面銅濃度が $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下と殆ど銅原子汚染の無い極めて清浄なウエーハとなる（請求項10）。

【0016】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生に際し、シリコン単結晶ウエーハ上の銅膜を容易に溶解除去するためには、硫酸-過酸化水素液が極めて有効であることを知見し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

20 【0017】先ず、銅膜エッチング液を探索し、その適切な組成を求めた。これまでの各種知見からシリコンウエーハを侵さないとともに銅を溶解し得る溶液として硫酸-過酸化水素液に絞り込み、下記のような試験を行って、銅との反応性を観察し、エッチングレート求めた。

【0018】エッチング装置：スピニング機、処理ウエーハ：銅膜蒸着ウエーハ、直径200mm（8インチ）、銅膜厚さ：10 μm 、銅拡散バリア膜：50Å、酸化膜：1000Å、銅膜除去用薬液：硫酸（96%）と過酸化水素（30%）の組成比（容積）を表1のように変えて試験した、ウエーハ回転数：1000rpm、薬液流量：1L/min、エッチング時間：約15秒、温度：常温（22～28℃）。

【0019】評価：エッチングレートは、エッチング前後のウエーハの重量変化を取り代に換算することによって求めた。また銅との反応性は、反応状態を目視により観察した。試験の結果を表1と図1に示す。図1は、硫酸：過酸化水素の組成比に対するエッチングレートを表している。

【0020】

【表1】

試験No	硫酸-過酸化水素液組成 $H_2SO_4:H_2O_2=X:Y$	エッチングレート ($\mu m/sec$)	反応状況
1	1	0	反応なし(硫酸96%)
2	1	0.5	スピン直後は激しく反応し発熱するが、直に鎮静化し表面が黒色化して反応が停止する
3	1	1	No.2とほぼ同じ傾向あり
4	1	5	急激な反応開始と終息のため、面内膜除去分布にムラが発生しやすい
5	1	10	数秒~数十秒程度で溶解除去可能、僅かにムラが発生することあり
6	1	20	数秒~数十秒程度で溶解除去可能、腐液は青色を帯びCuイオン生成を確認した
7	1	40	No.5とほぼ同じ
8	0	1	反応なし(過酸化水素水30%)

【0021】表1と図1から、硫酸-過酸化水素液の組成比が1:10~40の範囲で銅との反応性がよく、銅を効率的に溶解除去し、エッチングレートが高いことが判る。特に1:20前後が好ましい。1:10未満では全く反応しない(1:0)か、発熱を伴い急激に反応した後、直ぐに黒色酸化銅を生成し、溶解反応は停止してしまう。従って、面内膜除去分布にムラが発生し易い

(1:0~10未満)。また1:40を越えるとエッチングレートは低下し、遂には溶解反応は起こらなくなる(0:1)。1:20の反応においては、銅の溶解量1g/1Lにつき約1℃液温が上昇する発熱反応であることが判明した。そして上記銅膜溶解除去反応によって得られた銅膜の全く無いウエーハ表面の銅汚染濃度は、VPD-AAS法(気相分解-原子吸光分光法)で分析を行った結果、約 $1.4 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ であった。従って、硫酸-過酸化水素液の組成比は、1:10~40の範囲がよく、好ましくは1:15~25、さらに好ましくは1:20とするのがよい。ここでVPD-AAS法とは、ウエーハ表面をフッ酸蒸気にて気相分解し、その後酸溶液にてウエーハ表面を液滴走査することにより不純物イオンを酸溶液中にとりこみ、この酸溶液(回収液)を原子吸光分析にかける方法である。

【0022】次に、銅膜の下層として銅拡散バリア膜が存在する場合は、これを溶解除去する必要がある。例えば銅拡散バリア膜が厚さ50Åの場合は、フッ酸:過酸化水素:水=100~170:1:100~170によって常温で容易に溶解除去することができる。また、銅拡散バリア膜の下層として酸化膜(厚さ:約1000Å)が存在する場合は、このフッ酸-過酸化水素液によって同時に容易に溶解除去することができる。

【0023】上記銅拡散バリア膜あるいは銅拡散バリア膜+酸化膜(SiO_2)の無い銅膜付着ウエーハの場合は、元々銅膜蒸着時やその後の熱処理等により銅がウエーハバルク部まで深く拡散浸透している場合があり、銅膜を溶解除去しただけではウエーハ表面からバルク部に

かけて銅が高濃度で残って再生ウエーハを作製することが困難な場合がある。すなわち、たとえ、その後の研磨工程により汚染部分を除去するとしてもウエーハの厚さが不足し再生ウエーハを得ることができない場合もある。従って本発明の再生方法は、銅膜の下層に銅拡散バリア膜を有する銅膜付着ウエーハに適用するとより有効である。

【0024】次に、上記銅拡散バリア膜を溶解除去した後のウエーハ表面にはまだ原子レベルの銅が付着していることがあり、再生ウエーハとするにはこれを除去するのが好ましい。再生ウエーハとしての目標値をVPD-AAS法で $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以下としてこのような原子レベルの銅を洗浄除去するには、もう一度硫酸-過酸化水素液(例えば1:20)または硝酸を用いれば良い。その結果、ウエーハ表面の銅濃度を、容易に $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下まで低減することができる。

【0025】前記硫酸-過酸化水素液(1:20)または硝酸による洗浄で $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以下にならないウエーハは、仕上げにアルカリエッチング(例えばNaOH)または酸エッチングで5~10μmエッチングすればほぼ確実に検出限界以下を達成することができる。従って、銅膜付着ウエーハから、極めて高品質の再生ウエーハを得ることが可能になる。

【0026】以上のような工程を行うことで表面の銅が殆ど除去されたウエーハは、最後に鏡面研磨を行うことによって清浄な銅汚染の無い再生ウエーハに仕上げる事ができる。尚、鏡面研磨は、一般的な手法を用いれば良く、例えば、研磨布を貼り付けた定盤に裏面を保持したウエーハの表面を回転させながら摺動するとともに研磨剤を供給する方式で行えばよい。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付した図面に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれ

らに限定されるものではない。ここで、図2は本発明の一例を示すフロー図である。図3は本発明の銅膜溶解除去で使用する装置の例を示したもので、(a) スピンエッチング方式、(b) 銅分離機能付き浸漬エッチング装置を説明する概要図である。

【0028】図2に基づき本発明の工程概要を述べる。図2の(A)は、銅膜溶解除去工程で、銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの銅膜を硫酸一過酸化水素液によって溶解除去する工程である。(B)は、銅膜の下層として銅拡散バリア膜あるいは銅拡散バリア膜と酸化膜(SiO₂)が存在する場合にはフッ酸一過酸化水素液によりこれらの膜を溶解除去する工程である。(C)は、銅拡散バリア膜を溶解除去した後のウエーハ表面にはまだ原子レベルの銅が付着している場合があり、硫酸一過酸化水素液または硝酸で洗浄する工程である。(D)は、ウエーハ表面の銅濃度を一層低減し、確実に目標値以下にする場合に行うアルカリまたは酸エッチング工程である。(E)は、最後に行う鏡面研磨工程で清浄な銅汚染の無い再生ウエーハに仕上げる事ができる。

【0029】ここで、本発明のポイントとなる銅膜の溶解除去は、スピンエッチング、多段浸漬エッチングまたは銅分離機能付き浸漬エッチング等で行うことができる。スピンエッチングで行うには、図3(a)に示したような装置を用いればよい。このスピンエッチングは、例えば、図3(a)に示すように、ウエーハ支持台10上にウエーハ11をその表面側がエッチング液供給ノズル12に向けられるように固定し、ウエーハを回転させながら、前記したようなエッチング液を供給する。このようなスピンエッチングによれば、エッチング液は表面側のみ接触し振り飛ばされるので、裏面の保護の必要もなく表面側の銅膜のみを簡便に除去することができる。

【0030】このスピンエッチング機を使用する方式では、銅膜溶解中は絶えず新硫酸一過酸化水素液をかけ流し、かけ捨てにすれば被エッチングウエーハが再汚染される恐れはなく、高い生産性で銅膜溶解除去工程を行うことができる。

【0031】また、図3(b)に示すように、銅分離機能付き浸漬エッチング装置を用いてもよい。この装置は、オーバーフロー受け樋4付きの浸漬エッチング槽3を中心、薬液供給装置5と循環ポンプ6と銅分離槽7を配置して構成されている。該浸漬エッチング装置1において、銅膜溶解除去用の硫酸一過酸化水素液は薬液供給装置5から浸漬エッチング槽3に供給され、該槽3内に浸漬されているウエーハ2の銅膜と反応する。銅を溶解した硫酸一過酸化水素液はオーバーフローされ、オーバーフロー受け樋4を経て循環ポンプ6で銅分離槽7に送られて銅を分離した後、浸漬エッチング槽3に戻り再度オーバーフローとなって循環を続ける。一方、銅膜付着ウエーハ2は浸漬エッチング槽3内に浸漬され、銅膜

が溶解除去されれば速やかに引上げられてリンス槽(不図示)に移される。そして新銅膜付着ウエーハ2を新たに浸漬する。

【0032】前記銅分離槽7を例えば電極を設けた電解槽とし、電解をかけて逆メッキして銅イオンを分離する。銅を分離した硫酸一過酸化水素液は浸漬エッチング槽3に戻されて循環する。そして銅を分離した硫酸一過酸化水素液はその反応性が劣化しているのでその一部を連続的に系外に排出し、その排出量に見合う量を連続的に供給して、槽内の銅イオン濃度を再汚染が起こらない平衡値に保持するようにすれば、銅膜が除去されたウエーハ2が銅イオンによって再汚染される可能性はなくなると共に、所定の銅溶解反応性(エッチングレート)を保持することができる。

【0033】また、多段浸漬エッチング方式は、複数の浸漬エッチング槽を直列に並べ、各槽内の硫酸一過酸化水素液中銅イオン濃度を順次低濃度になるように設定したものである。例えば3槽から構成されるものとして、先ず銅イオンが比較的高濃度の第1浸漬エッチング槽に被エッチングウエーハを浸漬して銅膜の大部分を溶解除去し、純水リンスを行った後、第1槽より銅の濃度を低濃度に維持した第2浸漬エッチング槽に浸漬して残りの大部分を溶解除去し、純水リンスを行った後、さらに第2槽より低濃度に維持された第3浸漬エッチング槽に浸漬して残りの全てを溶解除去した後、リンスして引上げる方式である。この方式でも、被エッチングウエーハの銅膜を除去できるとともに槽内の溶出した銅イオンによってウエーハを再汚染される恐れは殆どない。

【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例) 下記条件の銅膜蒸着シリコンウエーハを、以下の条件でスピンエッチングすることにより銅膜を溶解除去した。ウエーハ：直径200mm、銅膜厚さ：10μm、銅拡散バリア膜：50Å、酸化膜：1000Å、エッチング装置：スピンエッチング機、ウエーハ回転数：1000rpm、薬液流量：1L/min、エッチング時間：約15秒、温度：常温(22~28℃)。銅膜除去用薬液：硫酸(96%)と過酸化水素水(30%)の組成比(容積)=1:20。

【0035】上記銅膜溶解除去反応によって得られた銅膜を除去したウエーハ表面の銅汚染濃度は、VPD-AS法で分析の結果、約 1.4×10^{11} atoms/cm²であった。

【0036】次に、銅膜の下層として存在する銅拡散バリア膜と酸化膜をスピンエッチング方式により溶解除去した。銅拡散バリア膜(50Å)と酸化膜(1000Å)を、フッ酸：過酸化水素：水=100:1:100によって常温で溶解除去した。

【0037】上記銅拡散バリア膜を溶解除去した後のウエーハをさらに硫酸一過酸化水素液（1：20）を用いてスピン洗浄を行った。その結果、表面銅濃度は、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ まで低減することができた。

【0038】さらに仕上げとしてアルカリエッチング液（NaOH：50%）に浸漬することによって表面を5 μm エッチングを行った。そして、再びVPD-AAS法で表面濃度を測定したところ、目標の $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以下まで低減していた。

【0039】最後に、銅膜を除去した表面を鏡面研磨（取り代：約5 μm ）することによって、清浄で銅汚染の無い再生ウエーハに再生することができた。

【0040】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0041】例えば、上記実施形態においては、直径8インチの銅膜付着シリコン単結晶ウエーハを再生する場合につき例を挙げて説明したが、本発明はこれには限定されず、直径10～16インチあるいはそれ以上の銅膜付着シリコン単結晶ウエーハあるいは6インチ以下の銅膜付着シリコン単結晶ウエーハにも適用できる。

【0042】また、銅膜の溶解除去に、スピンエッチング方式、多段浸漬エッチング方式または銅分離機能付き浸漬エッチング方式が有効であると説明したが、本発明

はこれには限定されず、他の方式を用いてもよい。また、本発明の工程には、適宜、純水によるリンスや、研磨後の洗浄等の工程が付加されることがあり、このような場合にも本発明が及ぶことは言うまでもない。

【0043】

【発明の効果】以上、詳細に述べたように、本発明の銅膜付着シリコン単結晶ウエーハの再生方法によれば、シリコン単結晶ウエーハ上の銅膜を容易にかつ確実に溶解除去することができ、銅膜付着ウエーハの再生を図ることができる。特に、銅拡散バリア膜下層に存在する原子レベルの銅もほぼ完全にエッチング除去が可能で、銅汚染の殆ど無い清浄なシリコン単結晶ウエーハに再生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】硫酸一過酸化水素液組成と銅エッチングレートとの関係を示す結果図である。

【図2】本発明の一例を示すフロー図である。

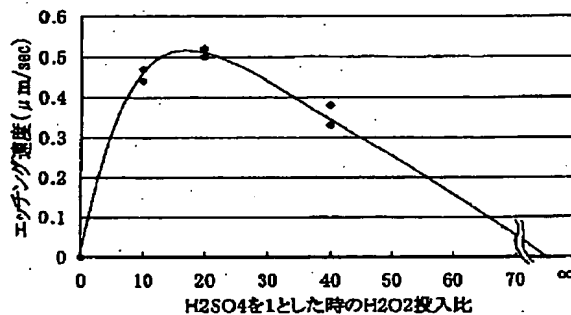
【図3】銅膜の溶解除去で使用する装置の図である。

(a) スピンエッチング方式、 (b) 銅分離機能付き浸漬エッチング方式。

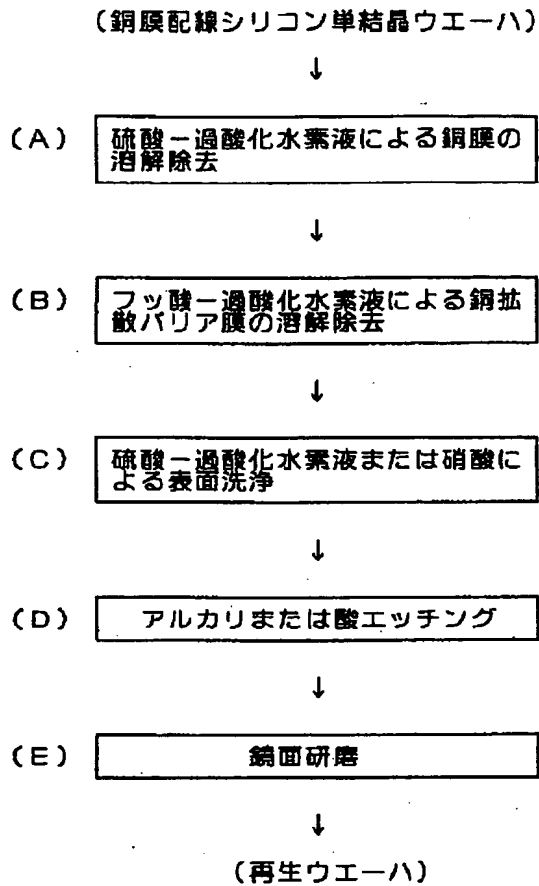
【符号の説明】

1…銅分離機能付き浸漬エッチング装置、 2…ウエーハ、 3…浸漬エッチング槽、 4…オーバーフロー受け樋、 5…薬液供給装置、 6…循環ポンプ、 7…銅分離槽、 10…ウエーハ支持台、 11…ウエーハ、 12…エッチング液供給ノズル。

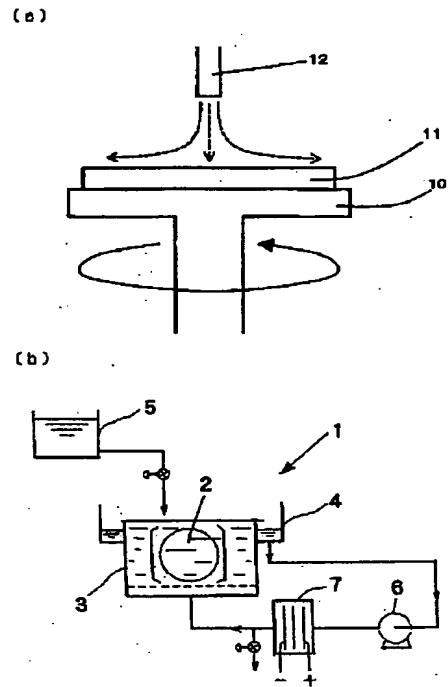
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 仁
群馬県群馬郡群馬町保渡田2174番地1 三
益半導体工業株式会社内

F ターム(参考) 4K057 WA19 WA20 WB04 WB06 WD05
WD10 WE02 WE03 WE07 WE22
WE25 WG03 WK10 WM03 WM09
WN01
5F043 AA26 AA31 BB18 BB22 EE08